

PRODUCTION OF 1-HEXENE

Publication number: JP8183747

Publication date: 1996-07-16

Inventor: TAMURA MITSUHISA; UCHIDA KENJI; IWANAGA SEIJI; ITO TEISHO

Applicant: SUMITOMO CHEMICAL CO

Classification:

- **international:** B01J31/18; C07B61/00; C07C2/30; C07C2/32; C07C2/36; C07C11/107; B01J31/16; C07B61/00; C07C2/00; C07C11/00; (IPC1-7): C07B61/00; C07C11/107; B01J31/18; C07C2/32

- **European:** C07C2/30; C07C2/36

Application number: JP19950141629 19950608

Priority number(s): JP19950141629 19950608; JP19940211457 19940905; JP19940269845 19941102

Also published as:

 EP0699648 (A1)

 US6521806 (B1)

 CN1128745 (A)

 EP0699648 (B1)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP8183747

PURPOSE: To provide a method for producing 1-hexene excellent in catalytic activity and selectivity and capable of suppressing the energy requirement for the separation and collection of the product low.

CONSTITUTION: This is a process for producing 1-hexene by trimerizing ethylene in a 1-hexene solvent, wherein a catalyst prepared by contacting the following (A), (B), (C) and (D) with each other in a 1-hexene solvent is used. (A) is a chromium-containing compound expressed by the general formula CrX₂Y_m (X is a carboxylic acid residue, a 1,3-diketone residue, a halogen atom or an alkoxy group; Y is an amine, a phosphine, a phosphineoxide, a nitrosyl group or an ether), (B) is a trialkylaluminum or a dialkylaluminumhydrido, (C) is a pyrrole or its derivative, (D) is a halide of an atom of the group 13 expressed by the general formula MTI₂-t (M is an atom of the group 13; T is an alkyl group, an aryl group, an allyl group or hydrogen atom; U is a halogen atom) or a halide of an atom of the group 14 expressed by the general formula MT'₁U₄-t' (M' is an atom of the group 14).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-183747

(43)公開日 平成8年(1996)7月16日

| | | | | |
|--------------------------|-------|---------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 7 C 11/107 | | 9546-4H | | |
| B 0 1 J 31/18 | X | | | |
| C 0 7 C 2/32 | | | | |
| // C 0 7 B 61/00 | 3 0 0 | | | |

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全7頁)

| | | | |
|-------------|----------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平7-141629 | (71)出願人 | 000002083 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 |
| (22)出願日 | 平成7年(1995)6月8日 | (72)発明者 | 田村 光久 千葉県市原市飾崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内 |
| (31)優先権主張番号 | 特願平6-211457 | (72)発明者 | 内田 健司 千葉県市原市飾崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内 |
| (32)優先日 | 平6(1994)9月5日 | (72)発明者 | 岩水 清司 千葉県市原市飾崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内 |
| (33)優先権主張国 | 日本 (JP) | (74)代理人 | 弁理士 久保山 隆 (外1名) 最終頁に続く |
| (31)優先権主張番号 | 特願平6-269645 | | |
| (32)優先日 | 平6(1994)11月2日 | | |
| (33)優先権主張国 | 日本 (JP) | | |

(54)【発明の名称】 1-ヘキセンの製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 1-ヘキセン溶媒中でエチレンを三量化することにより1-ヘキセンを製造する方法において、1-ヘキセン溶媒中、下記(A)、(B)、(C)及び(D)を接触させることにより得られる触媒系を用いる1-ヘキセンの製造方法。

(A) : 一般式 $C_x Y_1$ で表されるクロム含有化合物 (ここで、Xはカルボン酸残基、1、3-ジケトン残基、ハロゲン原子又はアルコキシル基を表し、Yはアミン類、ホスフィン類、ホスフィンオキサイド類、二トロシリル基又はエーテル類を表す。)

(B) : トリアルキルアルミニウム又はジアルキルアルミニウムヒドリド

(C) : ピロール類又はその誘導体

(D) : 一般式 $M T t U_1 \cdots t'$ で表される1族ハロゲン化合物 (ここで、Mは1族原子を表し、Tはアルキル基、アリール基、アリル基又は水素原子を表し、Uはハロゲン原子を表す。) 又は一般式 $M' T' t' U' \cdots t'$ で表される1族ハロゲン化合物 (ここで、M'は1族原子を表す。)

【効果】触媒活性及び選択性に優れ、1-ヘキセンを分別取得するに際して必要な分離エネルギーを低く抑制し得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1-ヘキセン溶媒中でエチレンを三量化することにより1-ヘキセンを製造する方法において、1-ヘキセン溶媒中、下記(A)、(B)、(C)及び(D)を接触させることにより得られる触媒系を用いることを特徴とする1-ヘキセンの製造方法。

(A) : 一般式 $C_x X_k Y_m$ で表されるクロム含有化合物(ここで、Xはカルボン酸残基、1、3-ジケトン残基、ハロゲン原子又はアルコキシ基を表し、kは2～4の整数を表す。Y_mのYはアミン類、ホスフィン類、ホスフィンオキサイド類、ニトロシリル基又はエーテル類を表し、mは0～6の整数を表す。ただし、Y_mの各Yは同一でもよく、異なってもよい。)

(B) : トリアルキルアルミニウム又はジアルキルアルミニウムヒドロリド

(C) : ピロール類又はその誘導体

(D) : 一般式 $M_{1-t} T^t U_{1-t}$ で表される1族ハロゲン化合物(ここで、M_{1-t}は1族原子を表し、T^tはアルキル基、アリール基、アリル基又は水素原子を表し、U_{1-t}はハロゲン原子を表し、tは0以上、3未満の実数を表す。)又は一般式 $M' T' U'_{1-t}$ で表される1族ハロゲン化合物(ここで、M'は1族原子を表し、T'はアルキル基、アリール基又は水素原子を表し、U'はハロゲン原子を表し、t'は0以上、4未満の実数を表す。)

【請求項2】 (A)において、Xはハロゲン原子である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 (B)がトリアルキルアルミニウムである請求項1記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、1-ヘキセンの製造方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、1-ヘキセン溶媒中で得られる触媒系を用いて、1-ヘキセン溶媒中でエチレンを三量化することにより1-ヘキセンを製造する方法であって、触媒活性及び三量体であるC₆化合物の選択性及びC₆化合物中の1-ヘキセン純度に優れた1-ヘキセンの製造方法である。この1-ヘキセンの製造方法では、目的物である1-ヘキセンを分離取得するに際して、少ない設備費で、かつ必要な分離エネルギーを低く抑制することができる。

【0002】

【従来の技術】 エチレンを三量化することにより1-ヘキセンを製造する方法としては、次の方法が知られている。すなわち、特公平4-6457号公報には、クロム化合物、アルミニウム化合物の加水分解生成物及びドナー配位子を触媒として用いる方法が開示されている。しかしながら、この方法は、触媒の活性及び選択性の点で不十分であり、かつ触媒の活性の維持が困難であるという問題を有している。特開平5-221882号公報

には、配位する多座配位子を有するクロム錯体及びアルミニキサンを触媒として用いる方法が開示されている。

特開平6-298673号公報には、アルミニキサン及びクロム塩の多座配位子であるホスフィン、アルシン及び/またはスチビンの配位錯体を含む触媒を用いる方法が開示されている。しかしながら、これらの方法は、触媒の活性あるいは選択性の点で不十分である。ヨーロッパ特許第611743号公報には、クロム化合物、アルキルアルミニウム化合物及びアミンまたは金属アミドを触媒として用いる方法が開示されている。しかしながら、この方法は、触媒の活性及び選択性の点で不十分である。

【0003】 また、特開平3-128904号公報には、クロム含有錯体化合物及びアルミニウム化合物を触媒として用いる方法が開示されている。特開平6-239920号公報には、クロム化合物、アルミニウム化合物及びビロール化合物を触媒として用いる方法が開示されている。特開平6-157655号公報には、クロム塩、アルミニウム化合物及びビロールを含む化合物を触媒として用いる方法が開示されている。しかしながら、これらの方法は、1-ヘキセン以外の化合物を溶媒として用いるために、目的物である1-ヘキセンと溶媒の分離工程を必要とし、余分なエネルギーを消費するという問題を有している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 かかる状況において、本発明が解決しようとする課題は、1-ヘキセン溶媒中で得られる触媒系を用いて、1-ヘキセン溶媒中でエチレンを三量化することにより1-ヘキセンを製造する方法であって、触媒活性及び三量体であるC₆化合物の選択性及びC₆化合物中の1-ヘキセン純度に優れた1-ヘキセンの製造方法を提供する点に存する。この1-ヘキセンの製造方法では、目的物である1-ヘキセンを分離取得するに際して、少ない設備費で、かつ必要な分離エネルギーを低く抑制することができる。

【0005】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、1-ヘキセン溶媒中でエチレンを三量化することにより1-ヘキセンを製造する方法において、1-ヘキセン溶媒中、下記(A)、(B)、(C)及び(D)を接触させることにより得られる触媒系を用いることを特徴とする1-ヘキセンの製造方法に係るものである。

(A) : 一般式 $C_x X_k Y_m$ で表されるクロム含有化合物(ここで、Xはカルボン酸残基、1、3-ジケトン残基、ハロゲン原子又はアルコキシ基を表し、kは2～4の整数を表す。Y_mのYはアミン類、ホスフィン類、ホスフィンオキサイド類、ニトロシリル基又はエーテル類を表し、mは0～6の整数を表す。ただし、Y_mの各Yは同一でもよく、異なってもよい。)

(B) : トリアルキルアルミニウム又はジアルキルアル

ミニウムヒドリド

(C) : ピロール類又はその誘導体

(D) : 一般式 $M\text{---T---U---t}$ で表される 1 族ハロゲン化合物 (ここで、M は 1 族原子を表し、T はアルキル基、アリール基、アリル基又は水素原子を表し、U はハロゲン原子を表し、t は 0 以上、3 未満の実数を表す。) 又は一般式 $M'\text{---T}'\text{---U}'\text{---t}'$ で表される 1 族ハロゲン化合物 (ここで、M' は 1 族原子を表し、T' はアルキル基、アリール基、アリル基又は水素原子を表し、U' はハロゲン原子を表し、t' は 0 以上、4 未満の実数を表す。)

【0006】以下、詳細に説明する。

【0007】本発明の (A) は、一般式 Cr---Xk---Ym で表されるクロム含有化合物 (ここで、X はカルボン酸残基、1, 3-ジケトン残基、ハロゲン原子又はアルコキシル基を表し、k は 2~4 の整数を表す。Ym の Y はアミン類、ホスフィン類、ホスフィンオキサイド類、ニトロシル基又はエーテル類を表し、m は 0~6 の整数を表す。ただし、Ym の各 Y は同一でもよく、異なってよい。) である。

【0008】カルボン酸残基としては、炭素数 1~20 のものが好ましく、たとえば 2-エチルヘキサン酸、ナフテン酸、酢酸、オキシ-2-エチルヘキサン酸、ジカルボチルヘキサン酸、酪酸、オオベンタノン酸、ラウリル酸、ステアリン酸、亜酸などの残基をあげることができる。なかでも 2-エチルヘキサン酸、ナフテン酸が好ましい。

【0009】1, 3-ジケトン残基としては、炭素数 5~20 のものが好ましく、たとえば、アセチルアセトン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジオン、1, 1, 1, 1-トリフルオロアセチルアセトン、ベンゾイルアセトンなどの残基をあげることができる。

【0010】ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素をあげることができる。なかでも塩素が好ましい。

【0011】アルコキシル基としては、炭素数 1~20 のものが好ましく、たとえば、t-ブロキシ基、イソブロキシ基などをあげることができる。

【0012】アミン類としては、たとえばアソニア、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ビリジン、ピリジン誘導体、イソキノリン、イソキノリン誘導体、アニリンなどをあげることができる。

【0013】ビリジン誘導体として、具体的には、4-ジメチルアミノビリジン、4-シアノビリジン、2-ビコリン、3-ビコリン、4-ビコリン、2-エチルビリジン、3-エチルビリジン、4-エチルビリジン、2-ブロビリジン、4-ブロビリジン、4-イソブロビリジン、3-ブチルビリジン、4-ブチルビリジン、4-イソブチルビリジン、4-t-ブチルビリジン、2-フェニルビリジン、3-フェニルビリジン、4-

-フェニルビリジン、2-ベンジルビリジン、4-ベンジルビリジン、4-フェニルプロビルビリジン、4-(5-ノニル)-ビリジン、3-(4-ビリジル)-1, 5-ジフェニルベンタン、2-ビニルビリジン、4-ビニルビリジン、4-ブチニルビリジン、4-(1-ブロペニルブチニル)ビリジン、4-ベンチニルビリジン、4-(1-ブチニルベンチニル)ビリジン、2, 6-ルチジン、2, 4-ルチジン、2, 5-ルチジン、3, 4-ルチジン、3, 5-ルチジン、2-メチル-4-エチルビリジン、2-メチル-5-エチルビリジン、3-メチル-4-エチルビリジン、3-エチル-4-メチルビリジン、3, 4-ジエチルビリジン、3, 5-ジエチルビリジン、2-メチル-5-ブチルビリジン、2, 6-ジブロビリジン、2, 6-ジ-t-ブチルビリジン、2, 6-ジフェニルビリジン、2, 3-シクロベンゼノビリジン、2, 3-シクロヘキセンビリジン、2-メチル-6-ビニルビリジン、5-エチル-2-ビニルビリジン、2, 4, 6-コリジン、2, 3, 5-コリジン、2-メチル-3-エチル-6-ブロビリジン、2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルビリジンなどをあげることができる。

【0014】イソキノリン誘導体として、具体的には、1-メチルイソキノリン、3-メチルイソキノリン、フェナントリジンなどをあげることができる。

【0015】ホスフィン類としては、たとえばトリプチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどをあげることができる。

【0016】ホスフィンオキサイド類として、具体的には、トリプチルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイドなどをあげることができる。

【0017】エーテル類として、具体的には、テトラヒドロフランをあげることができる。

【0018】(A) の具体例としては、トリクロロトリス(エチレンジアミン)クロム(III) 3, 5 水和物、トリクロロトリス(4-ジメチルアミノビリジン)クロム(III)、トリクロロトリ(4-エチルビリジン)クロム(III)、トリクロロトリ(4-イソブロビリジン)クロム(III)、トリクロロトリ(4-t-ブチルビリジン)クロム(II)

40) 1)、トリクロロトリ(4-フェニルビリジン)クロム(III)、トリクロロトリ(4-フェニルプロビルビリジン)クロム(III)、トリクロロトリ(4-(5-ノニル)-ビリジン)クロム(III)、トリクロロトリ(3, 5-ルチジン)クロム(III)、トリプロモトリビリジンクロム(III)、トリフルオロトリビリジンクロム(II)、ジクロロビス(ビリジン)クロム(II)、ジプロモビス(ビリジン)クロム(II)、トリクロロトリアニソキノリクロム(III)、トリクロロトリテトラヒドロフランクロム(II)、クロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエ

ト)、クロム(II)ビス(2-エチルヘキサノエート)、クロム(III)トリス(ナフテネット)、クロム(II)ビス(ナフテネット)、クロム(III)トリス(アセテート)、クロム(II)ビス(アセテート)、クロム(III)トリス(アセチルアセトナート)、クロム(II)ビス(アセチルアセトナート)、クロム(III)トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタジオナート)、クロム(IV)テトラ(t-ブロキシド)、ジクロロジニトロシリビス(トリフェニルホスフシンオキサイド)クロム、ジクロロビス(トリフェニルホスフシンオキサイド)クロム(II)、ジクロロジニトロシリビス(4-エチルビリジン)クロム、トリクロロビス(トリブチルホスフシン)クロム(III)二量体、トリクロロ(1,4,7-トリメチル-1,4,7-トリアザシクロノナノン)クロム(III)などをあげることができる。なかでも、トリクロロトリス(エチレンジアミン)クロム(III)3,5水和物、トリクロロトリス(4-ジメチルアミノビリジン)クロム(III)、トリクロロトリビリジンクロム(III)、トリクロロトリ(4-エチルビリジン)クロム(III)、トリクロロトリ(4-イソプロピルビリジン)クロム(III)、トリクロロトリ(4-t-ブチルビリジン)クロム(III)、トリクロロトリ(4-フェニルビリジン)クロム(III)、トリクロロトリ(4-フェニルプロピルビリジン)クロム(III)、トリクロロトリ(4-(5-ノノイル)-ビリジン)クロム(III)、トリクロロトリ(3,5-ノルチジン)クロム(III)、トリクロロトリイソキノリンクロム(III)が好ましい。

【0019】本発明の(A)においては、Xはハロゲン原子であり、kは2又は3であるものが、特に好ましい。

【0020】本発明の(B)は、トリアルキルアルミニウム又はジアルキルアルミニウムヒドリドである。

【0021】(B)中のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基などを例示することができます。

【0022】(B)成分の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリブロピアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリドなどをあげることができ、なかでもトリエチルアルミニウムが好ましい。

【0023】本発明の(C)は、ビロール類又はその誘導体である。

【0024】(C)の具体例としては、ビロール、2,5-ジメチルビロール、2,5-ジエチルビロール、2,5-ジブロピロビロール、2-メチルビロール、2-エチルビロール、3-メチルビロール、3-エチルビ

ロール、3-ブロピルビロール、3-ブチルビロール、3-ヘプチルビロール、3-オクチルビロール、3-エチル-2,4-ジメチルビロール、2,3,4,5-テトラメチルビロール、4,5,6,7-テトラヒドロイントール、インドール、カルバゾール、ジイソブチルアルミニウム-2,5-ジメチルビロリド、ジエチルアルミニウム-2,5-ジメチルビロリド、ジメチルアルミニウムヒドリドなどをあげることができ。

【0025】本発明の(D)は、一般式MTtUs-tdで表される13族ハロゲン化合物(ここで、Mは13族原子を表し、Tはアルキル基、アリール基、アリル基又は水素原子を表し、Uはハロゲン原子を表し、tは0以上、3未満の実数を表す。)又は一般式M't't'U'-t'で表される14族ハロゲン化合物(ここで、M'は14族原子を表し、T'はアルキル基、アリール基、アリル基、アリル基又は水素原子を表し、U'はハロゲン原子を表し、t'は0以上、4未満の実数を表す。)である。

【0026】13族原子としては、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウムをあげることができる。なかでもアルミニウムが好ましい。

【0027】ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素をあげることができる。なかでも塩素、臭素が好ましい。

【0028】14族原子としては、炭素、珪素、ゲルマニウム、錫、鉛をあげることができる。なかでも炭素、珪素、ゲルマニウム、錫が好ましい。

【0029】13族ハロゲン化合物として、具体的には、塩化ジエチルアルミニウム、塩化ジイソブチルアルミニウム、2塩化エチルアルミニウム、2塩化イソブチルアルミニウム、エチルアルミニウムセスキクロリドなどのハロゲン化アルミニウム化合物をあげることができる。

【0030】14族ハロゲン化合物として、具体的には、臭化n-ブチル、臭化イソブチル、臭化t-ブチル、臭化n-ヘキシル、臭化n-オクチル、1,4-ジブロモブタン、1,6-ジブロモヘキサン、塩化n-ブチル、塩化イソブチル、塩化t-ブチル、塩化n-ヘキシル、塩化n-オクチル、1,4-ジクロロブタン、1,6-ジクロロヘキサン、臭化ベンゼン、塩化ベンゼンなどの有機ハロゲン化合物、四塩化ゲルマニウムなどのハロゲン化ゲルマニウム化合物、四塩化スズなどのハロゲン化錫化合物、トリメチルクロロシランなどのハロゲン化珪素化合物などをあげることができる。

【0031】(A)/(B)/(C)/(D)の使用量比(モル比)は、通常1/(1~100)/(1~50)/(1~50)、好ましくは1/(5~75) /

7
(1~20) / (1~30) さらに好ましくは 1 / (5~50) / (1~10) / (1~10) である。(A) が過少であると活性が不十分なことがある。(B) が過少であると活性が不十分なことがある。(C) が過少であると 1-ヘキセンの選択率が低下することがある。

【0032】(A)、(B)、(C) 及び (D) を接触させるに際しては、1-ヘキセンを溶媒として用いる必要がある。このことにより、目的物である 1-ヘキセンを分離得するに際して少ない設備費でかつ必要な分離エネルギーを低く抑制し得る。すなわち、1-ヘキセン以外の溶媒、たとえばブタン、イソブタン、ペタン、ヘキサン、ヘブタン、1-オクタン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどを用いた場合には、経済性の面からこれらの溶媒の回収設備を必要とし、また高圧の三量化反応器は使用する溶媒の容積に対応して大きくなることになる。さらに目的物である 1-ヘキセンと溶媒との分離に余分なエネルギーを消費することになる。すなわち 1-ヘキセンを溶媒として用いた場合には、固定費と用料費とともに小さくできる特長がある。

【0033】本発明の触媒系を調製するには、たとえば、空素、アルゴンなどの不活性ガスあるいは、反応原料のエチレンガスの雰囲気下、溶媒である 1-ヘキセンに (A) ~ (D) なる成分を攪拌して溶解又は懸濁せねばよい。ここで、(A)、(C) 及び (D) を最初に添加し、更に該溶液系に (B) を添加することが好ましい。なお、得られた触媒系は、溶媒である 1-ヘキセンを除去することなく、そのまま三量化反応に供することができる。

【0034】本発明の三量化反応は、たとえば次のとおり実施される。すなわち、耐圧反応容器に上記の触媒系及び溶媒である 1-ヘキセンを住込み、次にエチレンを導入し、昇温して反応させねばよい。触媒の使用量は、反応液中のクロム原子の濃度が 0.000001 ~ 0.05 モル / l となるように設定することが好ましく、更に好ましくは 0.00001 ~ 0.01 モル / l である。該触媒系の使用量が過少な場合は活性が不十分なことがある。反応温度は、通常 20 ~ 200°C、好ましくは 20 ~ 150°C である。反応温度が低すぎる場合は活性が低く、一方反応温度が高すぎる場合は目的物である 1-ヘキセンの選択率が低くなることがある。反応圧力は、通常大気圧 ~ 200 kg / cm²、好ましくは 10 ~ 100 kg / cm² である。反応圧力が低すぎる場合は活性が不十分なことがある。反応時間は、通常 0.1 ~ 8 h、好ましくは 0.5 ~ 7 h である。反応時間が短すぎる場合は反応率が低くなることがある。本発明の反応混合物から目的物の 1-ヘキセンを分離回収するには、たとえば蒸留などの方法が用いられる。

【0035】なお、本発明の触媒系は、上記の使用方法による他、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、ゼオ

ライト、リン酸アルミニウムなどの無機担体、イオン交換樹脂、ポリスチレン、ポリビニルビリジンなどの有機担体などに担持させた担持触媒として用いてよい。

【0036】なお、上記のとおり、三量化反応を実施する際の溶媒としては、1-ヘキセンが用いられる。ここで用いられる 1-ヘキセンは、触媒系を調製する際の溶媒として一括して用いてもよく、又は触媒系を調製する際の溶媒として用いた 1-ヘキセンに追加して添加してもよい。

10 【0037】本発明の特徴は、触媒を製造する際及び三量化反応を実施する際の溶媒を、1-ヘキセンに限定した点に存する。これらの理由は、前記のとおりである。なお、1-ヘキセン以外の溶媒中に保存されている (A) ~ (D) 成分を用いる場合、該少量の溶媒が触媒系又は三量化反応系に混入することがあるが、かかる量 (たとえば三量化反応系の全 1-ヘキセンに対して 5 重量% 以下) の溶媒の存在は許容できる。

【0038】更に、本発明においては、反応系に水素を添加して行うことにより、反応中に触媒の粘着性ポリマー物質の副生を伴わず、よって纏めて円滑に反応を行うことができる。水素の使用量は、エチレン並びに水素中における水素 (ガス) の濃度が通常 0.1 ~ 50 モル %、好ましくは 1 ~ 25 モル % となるように調整する。水素の量が過多な場合は、触媒の粘着性ポリマー物質の副生を抑制する効果が不十分なことがあり、一方水素の量が過多な場合は触媒の活性低下又は 1-ヘキセンへの選択率の低下を起こす場合がある。

【0039】
【実施例】以下に実施例により本発明を説明する。
【0040】実施例 1

アルゴンの雰囲気下、あらかじめ脱気、脱水した 1-ヘキセン溶媒 20 ml を氷水浴で 2 ~ 3°C に冷却し、そこに (A1) トリクロロトристリ (4-ジメチルアミノビリジン) クロム (III) 1.3. 4 mg (0.026 ミリモル) 及び (C1) 2.5-ジメチルピロール 7.2 mg (0.076 ミリモル) (9.5 重量% のヘブタン溶液) 及び (D1) 四塩化ガルマニウム 1.4. 7 mg (0.069 ミリモル) (0.8 mol / l のヘブタン溶液) を攪拌させて懸濁液を得た。次に、氷水で 10°C

40 以下に冷却された内容積 0.5 l の耐圧反応容器にエチレン雰囲気下、上記の懸濁液、(B1) トリエチルアルミニウム 8.5. 5 mg (0.75 ミリモル) (1.0 mol / l のヘブタン溶液) 及び 1-ヘキセン溶媒 1.40 ml を住込み、次にエチレンを圧力 2.5 kg / cm² G に導入した。更に、攪拌下、昇温を行い三量化反応を実施した。なお、反応温度 100°C、反応圧力 40 kg / cm² G 及び反応時間は 2 h とし、反応中、エチレンは需要に応じて供給した。反応混合物を固液分離し、固体の重量からポリマー生成量を求め、また液相をガスクロマトグラフィーにて分析して、生成物の量を求めた。

条件及び結果を表1及び表2に示した。

【0041】実施例2

クロム含有化合物を(A1)トリクロロトリス(4-ジメチルアミノビリジン)クロム(III)の代わりに(A2)トリクロロトリス(エチレンジアミン)クロム(II)

I)3.5水和物1.0,5mg(0.026ミリモル)としたこと以外は実施例1と同様に反応を行った。

【0042】実施例3

クロム含有化合物を(A1)トリクロロトリス(4-ジメチルアミノビリジン)クロム(III)の代わりに(A*10)

*3)クロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)1.2,3mg(0.026ミリモル)(0.8重量%のヘプタン溶液)とし、反応温度を80°Cとしたこと以外は実施例1と同様に反応を行った。

【0043】比較例1

(D1)四塩化ゲルマニウムを用いないこと以外は実施例2と同様に反応を行った。

【0044】

【表1】

| | 実施例1 実施例2 実施例3 比較例1 | | | |
|---------------|---------------------|------|------|------|
| 触媒成分 | | | | |
| 種類 *1 | | | | |
| (A) | A1 | A2 | A3 | A2 |
| (B) | B1 | B1 | B1 | B1 |
| (C) | C1 | C1 | C1 | C1 |
| (D) | D1 | D1 | D1 | — |
| 組成 *2 | | | | |
| (A) | 1 | 1 | 1 | 1 |
| (B) | 29 | 29 | 30 | 29 |
| (C) | 3 | 3 | 3 | 3 |
| (D) | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 触媒調製温度°C *3 | (10 | (10 | (10 | (10 |
| 触媒使用量 *4 | 0.16 | 0.16 | 0.16 | 0.16 |
| 反応温度 °C | 100 | 100 | 80 | 100 |
| 反応圧力 kg/cm² G | 40 | 40 | 40 | 40 |
| 反応時間 hr | 2 | 2 | 2 | 2 |

【0045】

※30※【表2】

| | 実施例1 実施例2 実施例3 比較例1 | | | |
|-----------------------|---------------------|-------|-------|-------|
| 結果 | | | | |
| 活性 g/g-Cr *5 | 58440 | 55672 | 57922 | 26020 |
| 選択性 % *6 | | | | |
| C ₆ 化合物 *7 | 79.8 | 74.8 | 70.9 | 28.3 |
| 1-ヘキセン | 78.8 | 73.3 | 69.6 | 22.7 |
| C ₆ 化合物 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 7.0 |
| C ₆ 化合物 | 0.4 | 0.7 | 0.8 | 6.3 |
| C ₆ 化合物 | 17.3 | 20.9 | 22.4 | 42.2 |
| ポリマー | (0.1 | 0.1 | 0.5 | 0.2 |
| 1-ヘキセン純度 *8 | 98.6 | 98.1 | 98.2 | 80.2 |

【0046】*1 触媒成分 種類

A1:トリクロロトリス(4-ジメチルアミノビリジン)クロム(III)

A2:トリクロロトリス(エチレンジアミン)クロム(II)3.5水和物

A3:クロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)

B1:トリエチルアルミニウム

C1:2,5-ジメチルビロール

D1:四塩化ゲルマニウム

【0047】*2 触媒成分 組成

(A)成分1モルあたりの使用割合(モル)

*3 触媒調製温度

50 (A)、(B)、(C)及び(D)成分の接触温度

* 4 触媒使用量

耐圧反応器に仕込んだ溶媒中のクロム原子の濃度（ミリモル／l）

* 5 活性：触媒のクロム原子 1 g あたりの総生成物（生成 1-ヘキセン、生成ポリマー、その他の生成物）量 (g)

【0.048】 * 6 選択率

C₄ 化合物：生成 C₄ 化合物 (g) / 総生成物量 (g) × 100

1-ヘキセン：生成 1-ヘキセン (g) / 総生成物量 (g) × 100

C₄ 化合物：生成 C₄ 化合物 (g) / 総生成物量 (g) × 100

C₄ 化合物：生成 C₄ 化合物 (g) / 総生成物量 (g) × 100

C₄ 化合物：生成 C₄ 化合物 (g) / 総生成物量 (g) × 100

ポリマー：生成ポリマー量 (g) / 総生成物量 (g) × 100

* 7 C₄ 化合物：生成 1-ヘキセン、生成 2-ヘキセン、生成 3-ヘキセン、生成ヘキサン

* 8 1-ヘキセン純度：生成 1-ヘキセン (g) / 生成 C₄ 化合物 (g) × 100

【0.049】

【発明の効果】 以上説明したとおり、本発明により、エチレンを三量化することにより 1-ヘキセンを製造する方法であって、触媒活性及び選択率に優れ、かつ目的物である 1-ヘキセンを分離取得するに際して必要な分離エネルギーを低く抑制し得る 1-ヘキセンの製造方法を提供することができた。

フロントページの続き

(72) 発明者 伊藤 横昭

千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内